

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRIAQUATRISULFISOKSAZOL COBALT(II)SULPHATE.nHYDRATE COMPLEX

Sintesis dan Karakterisasi Kompleks Triaquatrisulfisoksazol kobalt(ii)sulfat.nhidrat

Sentot Budi Rahardjo*, Abu Masykur and Melin Puspitaningrum

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,
Sebelas Maret University, Kentingan, Surakarta.

Received 8 May 2006; Accepted 3 August 2006

ABSTRACT

Complex of cobalt(II) with sulfisoxazole (slfs) has been synthesized in 1 : 4 mole ratio of metal to ligands in methanol, the complex formula is $[Co(slfs)_3(H_2O)_3]SO_4 \cdot nH_2O$. The electric conductivity of the complex in methanol correspond to 1:1 electrolyte. The thermal analysis indicates that complex contain some hydrates. Magnetic Susceptibility measurements show that the complex is paramagnetic with $\mu_{eff} = 4,60(9)$ BM. Infra red spectra indicates that the primary N-H group coordinated to the center ion, it is signed by a shift of primary N-H group absorption. UV-Vis spectrum appears one peak at $\lambda = 515,5$ nm (19.342 cm^{-1}) due to transition peak of ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$ (ν_3) overlay to transition peak of $4T_{1g}(F) \rightarrow 4A_{2g}(F)$ (ν_2). The value of $10 Dq$ (Δ_o) that corresponds to transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1) is $95,29$ $kJ \cdot mol^{-1}$. Cyclic voltammograms have revealed quasi reversible. The complex probably is octahedral.

Keywords: cobalt(II), sulfisoxazole, complex, paramagnetic, octahedral.

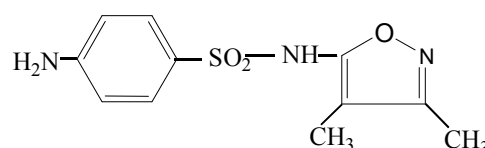
PENDAHULUAN

Sejumlah obat berinteraksi dengan tubuh melalui pembentukan kompleks dengan suatu ion logam terutama logam transisi. Sulfisoksazol (Gambar 1) merupakan senyawa obat sebagai antibakteri yang digunakan secara luas untuk pengobatan infeksi [1]. Sulfisoksazol merupakan turunan dari sulfanilamid atau para-amino benzensulfonamid yang strukturnya mengandung beberapa atom donor seperti N primer, N sekunder, N tersier, S dan O. Oleh karena itu terdapat berbagai kemungkinan atom donor yang dapat dikoordinasikan pada ion pusat sehingga terdapat banyak kemungkinan kompleks yang terbentuk. Disisi lain kobalt(II) dapat membentuk kompleks dengan berbagai geometri seperti tetrahedral [2], oktahedral [3], trigonal bipiramid [4], koordinasi lima [5] dan *square planar* [2].

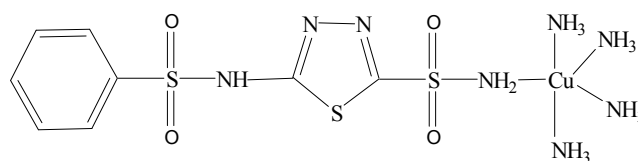
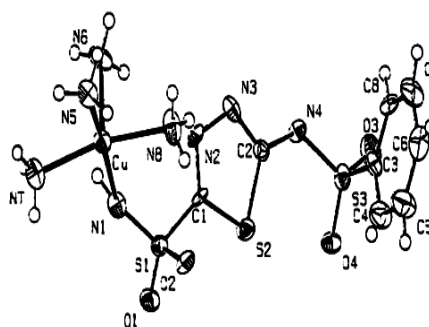
Benzolamid yang juga merupakan turunan sulfanilamid membentuk kompleks $[Cu(\text{benzolamid})(NH_3)_4]$, pada kompleks ini gugus NH_2 terkoordinasi pada ion Cu^{2+} bersama 4 molekul amoniak membentuk geometri segiempat piramid seperti ditunjukkan oleh Gambar 2 [2]. Selain N-primer, N-sekunder dan N-tercier juga mampu terkoordinasi pada ion pusat seperti pada kompleks $[Cu(p\text{-toluen-sulfonamid-2-(2-phenil)pyridin)}_2]$ [2].

Mengingat sulfisoksazol mengandung atom N-primer, N-sekunder, N-tercier dan juga atom donor yang lain maka memungkinkan sulfisoksazol membentuk

kompleks Co(II)-sulfisoksazol dengan struktur yang menarik.



Gambar 1. Struktur ligan sulfisoksazol



Gambar 2 Struktur kompleks $[Cu(\text{benzolamid})(NH_3)_4]$

* Corresponding author.
Email address : sentot@mipa.uns.ac.id

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan utama dalam penelitian ini adalah $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (E.Merck), sulfisoksazol (Aldrich), metanol (E. Merck).

Alat

Alat-alat yang digunakan antara lain *Double Beam* spektrofotometer UV-Vis Shimadzu PC 1601, spektrofotometer serapan atom (SSA) Shimadzu AA-650, FTIR spektrofotometer Shimadzu 1821 PC, *magnetic susceptibility balance* AUTO 10169 Sherwood Scientific, konduktometer 4071 CE Jenway, Differential Thermal Analyzer (DTA) Shimadzu 50, *X Ray Diffractometer* Shimadzu-6000, polarografi Metrohm computrace 757 VA.

Prosedur Kerja

Sintesis kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol

Larutan kobalt(II)sulfat heptahidrat (0,562 g; 2 mmol) dalam metanol (10 mL) di refluks dengan larutan sulfisoksazol (2,138 g; 8 mmol) dalam metanol (30 mL) sambil di aduk dengan pengaduk magnet selama 1 jam pada 70 °C. Endapan yang terbentuk disaring, dicuci dengan metanol dan dikeringkan. Kompleks yang terbentuk direkrutasi dengan metanol, selanjutnya dilakukan karakterisasi.

Tabel 1. Kemungkinan komposisi kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol.

| No | Komposisi senyawa kompleks | Mr | %Co |
|----|--|---------|-------|
| 1 | $\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_1$ | 972,93 | 5,85% |
| 2 | $\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ | 990,94 | 5,74% |
| 3 | $\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ | 1008,95 | 5,64% |
| 4 | $\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1026,96 | 5,54% |
| 5 | $\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ | 1044,97 | 5,44% |
| 6 | $\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$ | 1062,98 | 5,35% |
| 7 | $\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_7$ | 1080,99 | 5,26% |

Tabel 2. Daya hantar listrik senyawa standar dan kompleks dalam metanol

| No | Larutan | Λ_m ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$) | Nisbah Kation : Anion |
|----|---|--|-----------------------------|
| 1 | Metanol | 0 | - |
| 2 | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1 | 1:1 |
| 3 | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 3 | 1:1 |
| 4 | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 57 | 2:1 |
| 5 | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 96 | 2:1 |
| 6 | $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 183 | 3:1 |
| 7 | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 193 | 3:1 |
| 9 | Co(II) - Sulfisoksazol | $3 \pm 0,1$ | 1:1 |

Karakterisasi

Formula kompleks yang dihasilkan ditentukan berdasarkan perbandingan antara kadar Co dalam kompleks hasil eksperimen dengan kadar Co dalam kompleks secara teoritis. Perbandingan muatan kation dan anion ditentukan berdasar sifat hantaran listriknya. Adanya molekul air diperkirakan dengan analisis thermal DTA. Sifat kemagnetan diukur dengan neraca kerentanan magnetik. Gugus fungsi yang terkoordinasi pada ion pusat diperkirakan dari spektra Infra Merah. Potensial oksidasi-reduksi ditentukan dengan voltametri siklis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

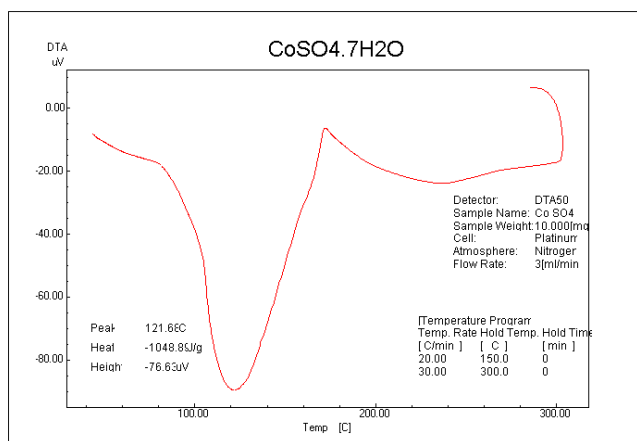
Berbagai perbandingan mol logam dan mol ligan telah dicoba dalam usaha mendapatkan kompleks kobalt(II)-sulfisoksazol akan tetapi tidak semuanya sesuai dengan yang diharapkan (% Co dalam kompleks secara eksperimen berbeda jauh dengan teoritis). Dalam sintesis dengan perbandingan mol logam dan mol ligan 1: 4 menghasilkan kompleks kobalt(II)-sulfisoksazol.

Hasil pengukuran persen kadar kobalt dalam kompleks kobalt(II)-sulfisoksazol adalah $5,28 \pm 0,14$ %, sedang kadar kobalt dalam kompleks secara teoritis dengan berbagai kemungkinan formula ditunjukkan oleh Tabel 1. Jika kadar kobalt hasil eksperimen dibandingkan dengan kadar kobalt secara teoritis maka formula kompleks yang paling mungkin adalah $\text{Co}(\text{sulfi})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6$ atau 7).

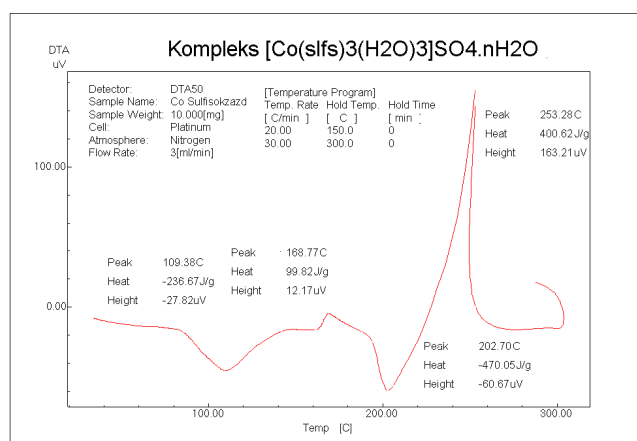
Hasil pengukuran daya hantar listrik larutan standar dan larutan kompleks dalam metanol disajikan pada Tabel 2. Jika daya hantar molar larutan kompleks dibandingkan dengan daya hantar beberapa larutan standar dalam metanol (Tabel 2), maka terlihat bahwa perbandingan muatan kation : anion kompleks $\text{Co}(\text{sulfi})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n$ adalah 1:1. Hal ini menunjukkan bahwa SO_4^{2-} berkedudukan sebagai anion, tidak terkoordinasi pada ion pusat, dengan demikian kemungkinan formula kompleksnya adalah $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6$ atau 7).

Hasil DTA untuk $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ditunjukkan pada Gambar 3 sedangkan kompleks Co(II)sulfisoksazol ditunjukkan oleh Gambar 4. Pada Gambar 3 terlihat adanya puncak endoterm pada 121,68 °C yang mengindikasikan adanya pelepasan H_2O pada $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Gambar 4 menunjukkan adanya tiga puncak endoterm pada 109,38 °C, dan 168,77 °C. Puncak pada 109,38 °C, dan 168,77 °C mengindikasikan terjadinya pelepasan molekul-molekul air kristal H_2O dalam kompleks Co(II)sulfisoksazol secara bertahap. Puncak pada 202,70 °C diperkirakan berkaitan dengan mulai terjadinya dekomposisi kompleks. Analisis thermal ini mendukung formula kompleks mengandung beberapa molekul H_2O .



Gambar 3 Grafik energi (uV) lawan temperatur (°C) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

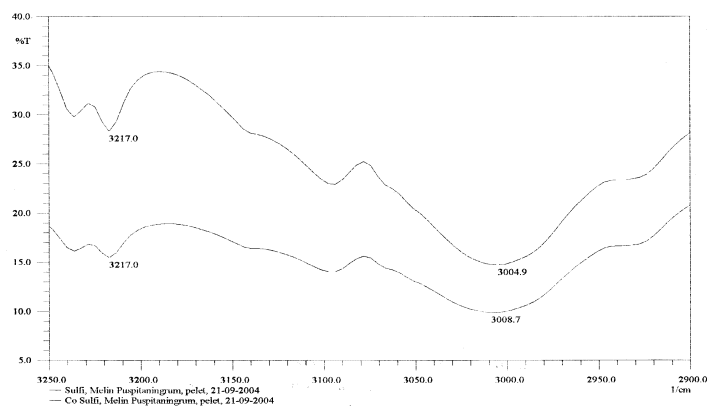


Gambar 4 Grafik energi (uV) lawan temperatur (°C) Co(II) -sulfisoksazol

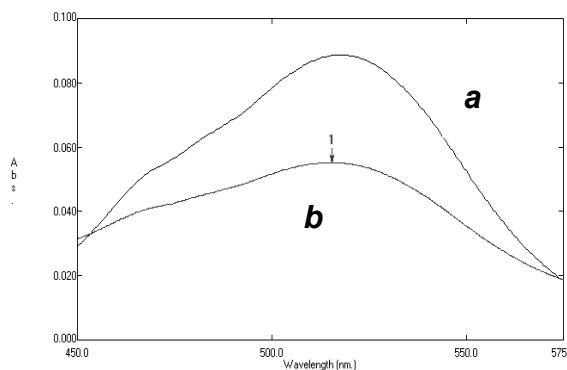
Spektra IR ligan bebas sulfisoksazol dan kompleks Co(II) -sulfisoksazol disajikan pada Gambar 5. Pada Gambar 5 terlihat serapan gugus fungsi N-H primer pada ligan bebas sulfisoksazol ($3004,9 \text{ cm}^{-1}$) mengalami sedikit pergeseran pada kompleksnya ($3008,7 \text{ cm}^{-1}$). Pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih besar ini mengindikasikan adanya pemendekan ikatan N-H primer sulfisoksazol yang terkoordinasi pada ion pusat Co^{2+} sehingga energi vibrasinya semakin besar.

Hasil pengukuran momen magnet (μ_{eff}) kompleks Co(II) -sulfisoksazol = 4,47 BM, harga ini menunjukkan kompleks bersifat paramagnetik dengan tiga elektron yang tidak berpasangan (kompleks berada pada spin tinggi).

Hasil pengukuran spektrum elektronik $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan $[\text{Co(sifs)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dalam metanol ditunjukkan oleh Gambar 6 sedang harga λ_{maks} , absorbansi (A) dan absorptivitas molar (ϵ) ditunjukkan oleh Tabel 3. Pergeseran panjang gelombang



Gambar 5. Spektra serapan gugus fungsi N-H primer (a) ligan sulfisoksazol dan (b) Kompleks Co(II) -sulfisoksazol.



Gambar 6. Spektra elektronik (a) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan (b) kompleks Co(II) -sulfisoksazol

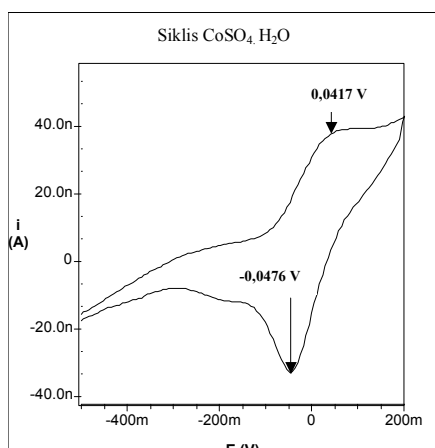
Tabel 3. Panjang gelombang maksimum (λ_{maks}), absorbansi (A) dan absorptivitas molar (ϵ) untuk $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dan $[\text{Co(sifs)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

| Kompleks | λ_{maks} (nm) | A | ϵ |
|---|------------------------------|--------|------------|
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 517,0 | 0,0887 | 4,43 |
| Co(II) -sulfisoksazol | 515,5 | 0,0553 | 6,41 |

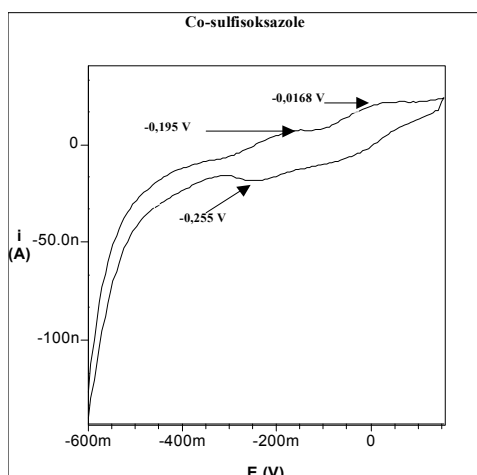
maksimum $[\text{Co(sifs)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ yang terjadi sangat kecil mengindikasikan sulfisoksazol merupakan ligan lemah.

Harga absorptivitas molar (ϵ) kompleks $[\text{Co(sifs)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ relatif rendah ($6,25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) mengindikasikan kompleks oktahedral [6]. Satu puncak serapan terjadi karena adanya tumpang tindih transisi ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3) dengan transisi ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ (ν_2) [7] sedang transisi ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ (ν_1) tidak teramati karena berada disekitar 1200 nm (diluar jangkauan spektrofotometer).

Energi transisi puncak serapan 515,5 nm (19.398 cm^{-1} , ν_3) berharga $19.398 \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 83,7 \text{ cm}^{-1} = 231,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Harga energi transisi ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (ν_1)



Gambar 7. Voltamogram $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam asetonitril yang mengandung 0,1M TBABF_4 Sweep rate 0,1 V/s.

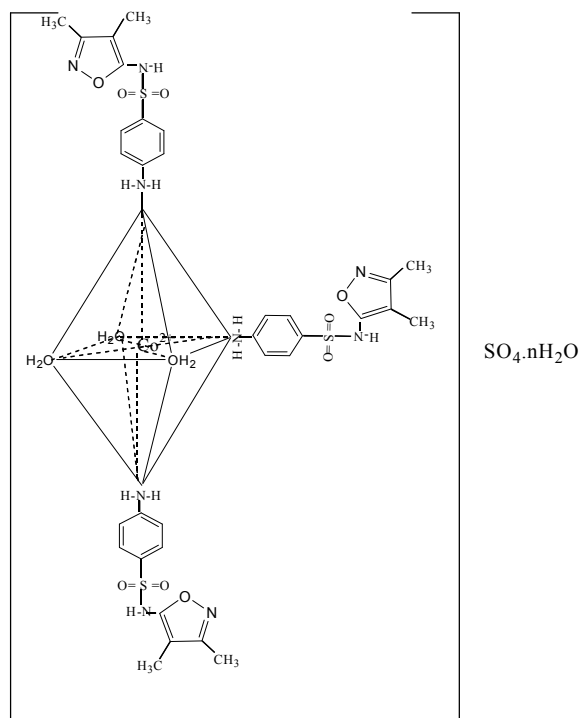


Gambar 8. Voltamogram Co(II) -sulfisoksazol dalam asetonitril yang mengandung 0,1M TBABF_4 Sweep rate 0,1 V/s.

diperkirakan dengan membandingkan energi transisi ν_3 (19.400cm^{-1}) dengan ν_1 (8000cm^{-1}) pada $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ yaitu 2,42. Dengan membandingkan ν_3 kompleks dengan 2,42 dapatlah diperoleh harga ν_1 atau perkiraan $10 Dq$ sebesar $8015,70\text{cm}^{-1}$ atau $8015,70\text{cm}^{-1} \times 1\text{kJ.mol}^{-1} / 83,7\text{cm}^{-1} = 95,76\text{kJ.mol}^{-1}$.

Voltamogram siklis $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan $[\text{Co}(\text{sifs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ditunjukkan oleh Gambar 7 dan Gambar 8. Pada $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mengalami satu proses reduksi dan satu proses oksidasi. Proses reduksi terjadi pada 0,0417 Volt, kemudian teroksidasi pada -0,0476 Volt. Selisih potensial reduksi dan oksidasi (ΔE) sebesar 0,0893 Volt dan perbandingan arus anodik dan katodik $i_a/i_c = 2,20$ menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi adalah *quasireversible* [8].

Kompleks $[\text{Co}(\text{sifs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mengalami proses reduksi dan oksidasi, proses reduksi terjadi pada -0,195 Volt dan oksidasi terjadi pada -0,255 Volt. Selisih potensial reduksi dan oksidasi $\Delta E = 0,06$ Volt ($n = 0,95$) dan rasio $i_a/i_c = 1,298$ menunjukkan reaksi redoks yang



Gambar 9. Perkiraan struktur $[\text{Co}(\text{sifs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6$ atau 7).

terjadi adalah *quasireversible*. Perubahan voltamogram siklis mengindikasikan terbentuknya kompleks dan terjadinya transfer muatan dalam kompleks tersebut.

Berdasar data SSA, spektra IR, spektra UV-Vis, DTA, daya hantar listrik dan momen magnet maka dapatlah diperkirakan struktur kompleks $[\text{Co}(\text{sifs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ seperti ditunjukkan oleh Gambar 9.

KESIMPULAN

Kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol telah disintesis dengan formula $[\text{Co}(\text{sifs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 6$ atau 7), anion sulfat tidak terkoordinasi sebagai ligan. Gugus fungsi N-H primer diperkirakan terkoordinasi pada Co(II) , kompleks bersifat paramagnetik dengan $\mu_{\text{eff}} = 4,47$ BM, $\lambda_{\text{maks}} = 515,5$ nm dari transisi ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{P})$ (ν_3) dan berstruktur oktahedral, harga $10 Dq$ transisi ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1) diperkirakan $8015,70\text{cm}^{-1}$ ($95,76\text{kJ.mol}^{-1}$). Voltametri siklis menunjukkan terjadinya proses reduksi dan oksidasi dalam kompleks, reaksi yang terjadi adalah *quasireversible*.

DAFTAR PUSTAKA

1. Tjay, T.H. dan Rahardja, K., 2002, *Obat-obat Penting, Khasiat, Penggunaan, dan Efek-Efek Sampingnya*, Edisi Kelima, PT. Gramedia, Jakarta

2. Otter C.A, Couchman S.M, Jeffery J.C, Mann K.L.V, Psillakis E, and Waed M.D., 1998, *Inorg. Chim. Acta*, 278, 178-184.
3. Castillo, O., Luque, A., Raman, P., Lloret, F., and Julve, M., 2001, *Inorg. Chem.*, 40, 5526 - 5535.
4. Shur. D, Didier. L, Helen. Stocli Evans, Alex, v. Z, 2002, *Inorg. Chim. Acta*, 341,17-24.
5. Alzuet, G., Cassanova, J., Borrás, J., García-Granda, S., Gutiérrez-Rodríguez, A., and Supuran, C.T., 1998, *Inorg. Chim. Acta*, 273, 1-2, 334-338.
6. Cotton, F.A and Wilkinson, G.,1988, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley and Sons Inc. New York.
7. Lee, J. D, 1994, *Consise Inorganic Chemistry*, Fouth Edition, Chapman and Hall, London.
8. Wang J, 1994, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publisher Inc, London